

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013643503

WPI Acc No: 2001-127711/ 200114

Related WPI Acc No: 2001-196026

XRAM Acc No: C01-037680

XRPX Acc No: N01-094278

**Positive electrode active material for lithium secondary batteries  
comprises specific powder particles having specific magnitude**

Patent Assignee: SAMSUNG DENKAN KK (SMSU ); SAMSUNG SDI CO LTD (SMSU )

Inventor: HWANG S M; KIM S G; KWON H J; NOH Y B

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No     | Kind | Date     | Applicat No  | Kind | Date     | Week     |
|---------------|------|----------|--------------|------|----------|----------|
| JP 2000306584 | A    | 20001102 | JP 200095406 | A    | 20000330 | 200114 B |
| KR 2000061755 | A    | 20001025 | KR 9911043   | A    | 19990330 | 200124   |

Priority Applications (No Type Date): KR 9911043 A 19990330

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 2000306584 A 7 H01M-004/58

KR 2000061755 A H01M-004/48

Abstract (Basic): JP 2000306584 A

NOVELTY - Positive electrode material consists of  $\text{LiCoA}_2$ ,  $\text{LiCoO}(2-x)\text{B}_x$ ,  $\text{LiCo}(1-x)\text{MxA}_2$  or  $\text{LiCo}(1-x)\text{MxO}(2-y)\text{By}$  (where  $A=\text{O, S, F or P}$ ;  $B=\text{S, F or P}$ ;  $M=\text{Sr, Al, Mg, Cr, Mn, La or Ce}$ ,  $x=0-1$ ; and  $y=0-1$ ) powder particles. The size of powder particle and its aggregate are 1-5 microns and 10-30 microns, respectively.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for positive electrode active material manufacturing method.

USE - For lithium secondary batteries used as power source for portable electronic machines.

ADVANTAGE - The positive electrode active material excels in thermal stability and structural stability. The battery using the electrode active material is safe to use.

pp; 7 DwgNo 0/5

Title Terms: POSITIVE; ELECTRODE; ACTIVE; MATERIAL; LITHIUM; SECONDARY; BATTERY; COMPRISE; SPECIFIC; POWDER; PARTICLE; SPECIFIC; MAGNITUDE

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/48; H01M-004/58

International Patent Class (Additional): H01M-004/02; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-306584  
(P2000-306584A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

|                           |       |         |             |
|---------------------------|-------|---------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I     | テ-マコード (参考) |
| H 0 1 M                   | 4/58  | H 0 1 M | 4/58        |
|                           | 4/02  |         | 4/02        |
|                           | 10/40 |         | 10/40       |
|                           |       |         | C           |
|                           |       |         | Z           |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

|              |                            |          |  |
|--------------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2000-95406 (P2000-95406) | (71) 出願人 | 590002817<br>三星エスディアイ株式会社<br>大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞<br>575番地 |
| (22) 出願日     | 平成12年3月30日 (2000.3.30)     | (72) 発明者 | 權 鎭 眞<br>大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地                             |
| (31) 優先権主張番号 | 1 9 9 9 - 1 1 0 4 3        | (72) 発明者 | 金 承 基<br>大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地                             |
| (32) 優先日     | 平成11年3月30日 (1999.3.30)     | (72) 発明者 | 黄 相 文<br>大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地                             |
| (33) 優先権主張国  | 韓国 (K R)                   | (72) 発明者 | 魯 永 培<br>大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地                             |
|              |                            | (74) 代理人 | 100083806<br>弁理士 三好 秀和 (外1名)                             |

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 構造的な安定性及び熱的安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質とその製造方法を提供する。

【解決手段】 粒子の大きさが1～5 μmである一つ以上の一次粒子が集まった粒子の大きさが10～30 μmである二次粒子を形成する下記の化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される正極活物質であって、前記正極活物質は表面に金属化合物がコーティングされたりリチウム二次電池用正極活物質である。

化学式1:  $\text{LiCoA}_2$ 、化学式2:  $\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$ 、化学式3:  $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxA}_2$ 、化学式4:  $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_{2-y}\text{By}$  (AはO、S、F又はP、BはS、F又はP、MはAl、Mg、Cr、Mn、Sr、La又はCe、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子の大きさが $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である二次粒子を形成する下記の化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される正極活物質であって、前記正極活物質は表面に金属化合物がコーティングされたりリチウム二次電池用正極活物質。

$\text{LiCoA}_2$  化学式1

$\text{LiCoO}_2\text{-xB}_x$  化学式2

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$  化学式3

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2\text{-yBy}$  化学式4

(前記化学式1乃至4において、AはO、S、F及びPからなる群より選択され、BはS、F及びPからなる群より選択され、MはAl、Mg、Cr及びMnからなる群より選択される金属；Sr；またはLa及びCeからなる群より選択されるランタノイド金属であり、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である。)

【請求項2】 前記金属酸化物はMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti及びVからなるグループより選択される金属の酸化物である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 粒子の大きさが $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって、粒子の大きさが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である二次粒子を形成する前記化学式1乃至4の化合物の中から選択される化合物の粉末を製造し；前記粉末を金属アルコキシド溶液または金属水溶液でコーティングし；前記金属アルコキシド溶液または金属水溶液がコーティングされた粉末を、熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

$\text{LiCoA}_2$  化学式1

$\text{LiCoO}_2\text{-xB}_x$  化学式2

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$  化学式3

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2\text{-yBy}$  化学式4

(前記化学式1乃至4において、AはO、S、F及びPからなる群より選択され、BはS、F及びPからなる群より選択され、MはAl、Mg、Cr及びMnからなる群より選択される金属；Sr；またはLa及びCeからなる群より選択されるランタノイド金属であり、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である。)

【請求項4】 前記熱処理工程は、空気または酸素の雰囲気中で $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で行われる請求項3に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、より詳しくは構造的な安定性、熱的安定性が優れている正極活物質及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近電子装備の小型化及び軽量化が実現

され、携帯用電子機器の使用が一般化することによって、携帯用電子機器の電源として高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池に対する研究が活発になされている。

【0003】 リチウム二次電池はリチウムイオンのインタカレーション (intercalation) 及びデインタカレーション (deintercalation) が可能な物質を負極及び正極として用い、前記正極と負極との間にリチウムイオンの移動が可能な有機電解液またはポリマー電解質を充電して製造し、リチウムイオンが前記正極及び負極においてインタカレーション／デインタカレーションする時の酸化、還元反応によって電気的エネルギーを生成する。

【0004】 このようなリチウム二次電池の負極活物質としてリチウム金属が用いられたこともあるが、リチウム金属を用いる場合には電池の充放電過程中にリチウム金属の表面にデンドライト (dendrite) が形成されて電池の短絡及び爆発の危険性がある。このような問題を解決するために、構造及び電気的な性質を維持しながら可逆的にリチウムイオンを受容するか供給することができ、リチウムイオンの挿入及び脱離の時に半分のセルポテンシャルがリチウム金属と類似した炭素系物質が負極活物質として広く用いられている。

【0005】 リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンの挿入と脱離が可能な金属のカルコゲン化合物 (chalcogenide) が用いられ、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiMnO}_2$ などの複合酸化物が実用化されている。前記正極活物質のうち $\text{LiNiO}_2$ は充電容量が大きい合成しにくい短所があり、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ などのMn系活物質は合成が容易であり、価格が比較的やすく、環境汚染の問題も少ない長所があるが、容量が小さい短所がある。

【0006】 また、 $\text{LiCoO}_2$ は室温で $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$ 程度の電気伝導度と高い電池電圧、そして優れた電極の特性を現すので広く用いられているが、高率充放電の時に安定性が低いという問題がある。

【0007】 一般に、このような複合金属酸化物は固体状態の原料粉末を混合し、これを焼成する固相反応法によって製造される。

【0008】 例えば、日本特許公報 平8-153513号には $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{Co(OH)}_2$ またはNiとCoとを含有する水酸化物を混合して熱処理した後、粉碎、粒度の分別などの過程を経て $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

( $0 < x < 1$ ) を製造する方法が開示されている。他の方法としては、 $\text{LiOH}$ 、Ni酸化物及びCo酸化物を反応させ、これを $400 \sim 580^\circ\text{C}$ で一次焼結して初期の酸化物を形成した後、 $600 \sim 780^\circ\text{C}$ で二次焼結して完全な結晶性活物質を製造する。

【0009】前記方法によって製造された活物質は構造的な安定性及び熱的安定性が低いという問題点がある。

【0010】前記問題点を解決するために、本発明の目的は構造的な安定性及び熱的安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。本発明の他の目的は前記正極活物質の製造方法を提供することにある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、構造的な安定性及び熱的安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的を達成するために、本発明は粒子の大きさが $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である二次粒子を形成する下記の化学式 1 乃至 4 の化合物からなる群より選択される正極活物質であって、前記正極活物質は表面に金属酸化物がコーティングされたリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0013】

$\text{LiCoA}_2$  化学式 1

$\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$  化学式 2

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$  化学式 3

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}\text{B}_y$  化学式 4

【0014】（前記化学式 1 乃至 4 において、A は O、S、F 及び P からなる群より選択され、B は S、F 及び P からなる群より選択され、M は Al、Mg、Cr 及び Mn からなる群より選択される遷移金属；Sr；La 及び Ce からなる群より選択されるランタノイド金属であり、 $0 < x < 1$  であり、 $0 < y < 1$  である。）また、本発明は前記正極活物質の製造方法であって、粒子の大きさが $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である二次粒子を形成する前記化学式 1 乃至 4 の化合物の中で選択される化合物の粉末を製造し；前記粉末を金属アルコキシド溶液または金属水溶液でコーティングし；前記金属アルコキシド溶液または金属水溶液でコーティングされた粉末を熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳しく説明する。

【0016】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は下記の化学式 1 乃至 4 の化合物からなる群より選択される化合物である。

【0017】

$\text{LiCoA}_2$  化学式 1

$\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$  化学式 2

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$  化学式 3

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}\text{B}_y$  化学式 4

【0018】（前記化学式 1 乃至 4 において、A は O、S、F 及び P からなる群より選択され、B は S、F 及び P からなる群より選択され、M は Al、Mg、Cr 及び Mn からなる群より選択される遷移金属；Sr；または La 及び Ce からなる群より選択されるランタノイド金属であり、 $0 < x < 1$  であり、 $0 < y < 1$  である。）前記化学式 1 乃至 4 の化合物を合成するために、コバルト水酸化物、コバルト硝酸塩またはコバルト炭酸塩などのコバルト塩とリチウム硝酸塩、リチウム酢酸塩、リチウム水酸化物などのリチウム塩を所望の当量比で混合する。また、LiF または NaS をさらに添加することもできる。

【0019】混合方法は、たとえばモルタルグラインダー混合 (mortar grinder mixing) を実施し、コバルト塩とリチウム塩との混合物を製造する。この時、コバルト塩とリチウム塩との反応を促進するために、エタノール、メタノール、水、アセトンなど適切な溶媒を添加し、溶媒が殆ど無くなるまで (solvent-free) モルタルグラインダー混合を実施するのが好ましい。

【0020】このような工程を通じて製造したコバルト塩とリチウム塩との混合物を約 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することによって準結晶 (semicrystalline) 状態の化学式 1 乃至 4 の化合物からなる群より選択される化合物の粉末を製造するか、約 $400 \sim 550^\circ\text{C}$ で $1 \sim 5$ 時間ほど一次熱処理し、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ で $10 \sim 15$ 時間ほど二次熱処理することによって、結晶状態の化学式 1 乃至 4 の化合物からなる群より選択される化合物の粉末を製造する。結晶状態の化合物粉末を製造する時、一次熱処理の温度が $400^\circ\text{C}$ より低いと、コバルト塩とリチウム塩との反応が十分ではないという問題点がある。二次熱処理の温度が $700^\circ\text{C}$ より低いと結晶性物質が形成しにくい。前記熱処理工程は乾燥空気をブローイング (blowing) する条件で $1 \sim 5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して実施し、各熱処理の温度で前記一定時間を維持した後、自然冷却することからなる。

【0021】次に、製造された化学式 1 乃至 4 の化合物からなる群より選択される化合物の粉末を常温で再混合 (remixing) し、リチウム塩をさらに均一に分布するのが好ましい。

【0022】前記方法で製造した化学式 1 乃至 4 の化合物からなる群より選択される化合物粉末は粒子の大きさが $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である二次粒子を形成する。このような方法で化学式 1 乃至 4 の化合物からなる群より選択される粉末を製造して用いることもできるが、商業的に流通される化学式 1 乃至 4 の化合物からなる群より選択される化合物粉末の中で粒子の大きさが $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $1$

0～30  $\mu\text{m}$ である二次粒子を形成する化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末を用いてもいい。

【0023】次に、化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末を金属アルコキシド溶液でコーティングする。前記コーティング方法としてはスパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、ディップコーティング (dip coating) 法など汎用コーティング方法を用いることができるが、最も簡便なコーティング方法として単純に粉末をコーティング溶液に浸けては取り出すディップコーティング法を用いるのが好ましい。前記金属アルコキシド溶液はアルコールと前記アルコールに対して1～10重量%に該当する量の金属を混合した後、これを還流して製造する。前記金属としてはMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti及びVなどを用いることができ、Mgを用いるのが好ましい。前記アルコールとしてはメタノールまたはエタノールを用いることができる。

【0024】前記金属の濃度が1重量%より低いと金属アルコキシド溶液で前記化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末をコーティングする効果が現れず、前記金属の濃度が5重量%を超過すると金属アルコキシドコーティング層の厚さが厚すぎて好ましくない。

【0025】このように、金属アルコキシド溶液がコーティングされた粉末を120℃のオーブンで約5時間乾燥する。この乾燥工程は粉末内にリチウム塩をさらに均一に分布する役割をする。

【0026】金属アルコキシド溶液がコーティングされた化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末を500～800℃で熱処理する。

【0027】前記熱処理工程で金属アルコキシド溶液が金属酸化物に変化することによって、結局粒子の大きさが1～5  $\mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが10～30  $\mu\text{m}$ である二次粒子を形成する化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物の正極活物質であって、表面に金属酸化物がコーティングされた活物質が製造される。活物質の表面に形成された金属酸化物は前記コバルトと金属アルコキシド溶液から由来した金属の複合金属酸化物または金属アルコキシド溶液から由来した金属の酸化物などと思われる。たとえば、 $\text{LiCoO}_2$ をアルミニウムアルコキシドゾルでコーティングした後、熱処理することによってコバルトとアルミニウムの複合金属酸化物及び／またはアルミニウムの酸化物が表面処理された正極活物質を得ることができる。さらに、均一な結晶性活物質を製造するために、前記熱処理工程は乾燥空気または酸素をブローイングする条件で遂行するのが好ましい。この時、熱処理の温度が500℃より低いと、コーティングされた金属ア

ルコキシド溶液が結晶化されないので、この活物質を電池に適用するとリチウムイオンの移動が妨害を受けることがある。

【0028】次に、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより詳しく理解するために提供されるものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0029】(実施例1)  $\text{LiOH}$  1モルと $\text{Co(OH)}_2$  1モルを蒸留水に溶解した。この混合物が十分に反応できる程度に十分な量のエタノールを添加した後、エタノールが殆ど無くなるまでモルタルグラインダー混合を実施した。前記混合物は乾燥空気をブローイングする条件で400℃で5時間ほど一次熱処理した後、再混合して均一に分散した後、再び750℃で12時間ほど二次熱処理を実施した。この時、温度は3℃/分の速度で昇温し、各温度で一定時間維持した後、自然冷却した。

【0030】前記方法で製造された結晶性 $\text{LiCoO}_2$ 粉末は粒子の大きさが1  $\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約10  $\mu\text{m}$ である二次粒子を形成した状態である。この $\text{LiCoO}_2$ 粉末をMg-メトキシド溶液に約10分程度浸漬した後、粉末をMg-メトキシド溶液と分離した。この粉末を120℃のオーブンで約5時間乾燥し、表面にMg-メトキシドがコーティングされた $\text{LiCoO}_2$ 粉末を製造した。前記表面にMg-メトキシドがコーティングされた $\text{LiCoO}_2$ 粉末に乾燥空気をブローイングする条件で600℃で約10時間ほど熱処理を実施してリチウム二次電池用正極活物質を製造した。

【0031】このように製造された活物質、導電剤(カーボン、商品名: スーパーP)、バインダー(ポリビニリデンフルオライド、商品名: KF-1300)及び溶媒(N-メチルピロリドン)を混合して正極活物質組成物スラリーを製造し、このスラリーをテープ形態にキャストリングして正極を製造した。

【0032】前記正極、対極としてLi-金属及びエチレン炭酸塩とジメチル炭酸塩の1:1体積比の混合物に1Mの $\text{LiPF}_6$ を含んだ電解液とを用いてコインセルタイプの半電池を製造した。

【0033】(実施例2) 実施例1において、Mg-メトキシドがコーティングされた $\text{LiCoO}_2$ 粉末を600℃で熱処理する代わりに700℃で熱処理を実施したことを除いては実施例1と同様に実施した。

【0034】(比較例1) 表面が滑らかで粒子の大きさが10  $\mu\text{m}$ である単一粒子からなる $\text{LiCoO}_2$ 粉末(商品名: NC-10、製造社: Nippon Chemical)をMg-メトキシド溶液に浸漬したものを使用したことを除いては実施例1と同様に実施した。

【0035】(比較例2) 比較例1において、Mg-メトキシドがコーティングされた $\text{LiCoO}_2$ 粉末を60

0℃で熱処理する代わりに700℃で熱処理を実施したことを除いては比較例1と同一に実施した。

【0036】図1は実施例1及び実施例2において用いた $\text{LiCoO}_2$ 粉末のSEM写真であり、図2は比較例1及び比較例2において用いた $\text{LiCoO}_2$ 粉末のSEM写真である。図1のように、実施例1及び実施例2において用いた $\text{LiCoO}_2$ 粉末は粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ である二次粒子を形成した状態であることが分かった。比較例1及び比較例2において用いた $\text{LiCoO}_2$ 粉末は表面が滑らかで粒子の大きさが $10\mu\text{m}$ である単一粒子からなる $\text{LiCoO}_2$ 粉末であることが分かる。実施例1及び比較例1において製造した電池を4.3Vで充電した後、解体して $\text{LiCoO}_2$ の構造が $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に変わった極板を回収した。この極板に対してDSC (differential scanning calorimetry) 分析を実施した後、その結果を図3に示した。DSCを測定した理由は充電された正極活物質の熱的安定性を確認するためである。充電状態の正極活物質は $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 構造を有し、このような構造を有する物質は構造的に不安定であるので温度をあげると金属と結合している酸素( $\text{Co-O}$ )が分解され、このように分解された酸素は電池内部で電解液と反応して爆発する機会を提供するので、酸素分解の温度とその時の発熱量が電池の安定性に重要な影響を与える。

【0037】図3において、(A)は比較例1において用いられた $\text{LiCoO}_2$ 粉末、(A600)は比較例1のMg-アルコキシド溶液でコーティングした $\text{LiCoO}_2$ 粉末、(B)は実施例1において用いられた $\text{LiCoO}_2$ 粉末、(B600)は実施例1のMg-アルコキシド溶液でコーティングした $\text{LiCoO}_2$ 粉末のDSC結果である。(A600)が(A)に比べて酸素分解の温度がより低いので、表面が滑らかでありながら単一粒子からなった $\text{LiCoO}_2$ 粉末を金属アルコキシド溶液で処理する場合、熱的安定性がより低くなる結果を招くことが分かる。これに反し、(B600)が(B)に比べて酸素分解の温度も上昇して発熱量も比較的小さくなることから、粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ である二次粒子を形成した状態の $\text{LiCoO}_2$ 粉末を金属アルコキシド溶液で処理する場合、熱的安定性が向上することが分かる。前記結果は図1及び図2のSEM写真に示されたように、実施例1及び比較例1において用いられた $\text{LiCoO}_2$ 粉末の形状の差異に起因すると思われる。

【0038】即ち、表面が滑らかで粒子一つの大きさが約 $10\mu\text{m}$ である $\text{LiCoO}_2$ 粉末に比べて粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ である二次粒子を形成した状態の $\text{LiCoO}_2$ 粉末が比表面積が大きく、表面が屈曲しているの

で、金属アルコキシド溶液で表面を処理する効果がより大きく現れると思われる。

【0039】実施例2及び比較例2によって製造した電池を4.3Vに充電した後、解体して $\text{LiCoO}_2$ の構造が $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に変わった極板を回収した。この極板に対してDSC (differential scanning calorimetry) 分析を実施した後、その結果を図4に示した。図4において、

(A)は比較例2において用いられた $\text{LiCoO}_2$ 粉末、(A700)は比較例2のMg-アルコキシド溶液でコーティングした $\text{LiCoO}_2$ 粉末、(B)は実施例2において用いられた $\text{LiCoO}_2$ 粉末、(B700)は実施例1のMg-アルコキシド溶液でコーティングした $\text{LiCoO}_2$ 粉末のDSC結果である。この結果もやはり、表面が滑らかで粒子一つの大きさが約 $10\mu\text{m}$ である $\text{LiCoO}_2$ 粉末に比べて、粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ である二次粒子をなす $\text{LiCoO}_2$ 粉末が金属アルコキシド溶液で表面処理する効果がさらに優れていた。

【0040】図4において、(A700)は実施例2による電池、(B700)は比較例2による電池、(A)は実施例2において用いられた $\text{LiCoO}_2$ 粉末を表面処理無しに活物質として用いた電池、(B)は比較例2において用いられた $\text{LiCoO}_2$ 粉末を表面処理無しに活物質として用いた電池のサイクル寿命の特性を示したものである。図4の結果から分かるように、金属アルコキシド溶液で処理した(A700)及び(B700)がアルコキシド溶液で処理しなかった(A)及び(B)に比べて優れたサイクル寿命の特性を現すことが分かり、特に、実施例2(A700)の場合、表面処理によるサイクル寿命特性の向上の程度がさらに大きく現れることが分かる。

【0041】(実施例3)  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Co(OH)}_2$ 及び $\text{LiF}$ を混合して結晶性 $\text{LiCoF}_2$ 粉末を製造したことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0042】(実施例4)  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Co(OH)}_2$ 及び $\text{LiF}$ を混合して結晶性 $\text{LiCoS}_2$ 粉末を製造したことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0043】前記実施例3乃至4において用いた $\text{LiCoF}_2$ と $\text{LiCoS}_2$ との粉末をSEMで観察した結果、実施例1と類似して現れたので、実施例3乃至4において用いた粉末も微細一次粒子が多数個集まって巨大二次粒子を形成した状態であることが分かった。また、実施例3乃至4において用いた $\text{LiCoF}_2$ と $\text{LiCoS}_2$ との粉末とMg-アルコキシド溶液でコーティングした $\text{LiCoF}_2$ と $\text{LiCoS}_2$ の粉末のDSCを測定した結果、前記実施例1と類似して熱的安全性が向上したことが分かる。

【0044】

【発明の効果】粒子の大きさが $1\sim 5\mu\text{m}$ である一つ以

上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である二次粒子を形成する $\text{LiCoO}_2$ 粉末の表面に金属アルコキシド溶液をコーティングした後、熱処理して製造した本発明による正極活物質は熱的安定性及び構造的安定性が優れているので、電池の安全性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に用いられる $\text{LiCoO}_2$ 粉末のSEM写真。

・【図2】本発明の比較例に用いられる $\text{LiCoO}_2$ 粉末

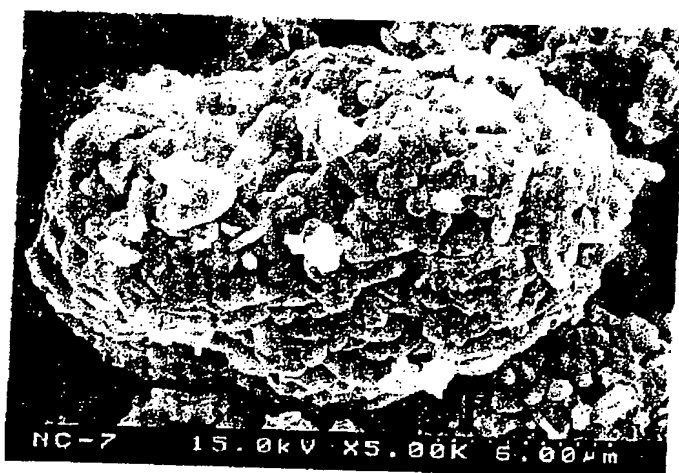
のSEM写真。

【図3】本発明の一実施例及び比較例による電池を4.3Vまで充電した後、正極板のDSC分析の結果を示したグラフ。

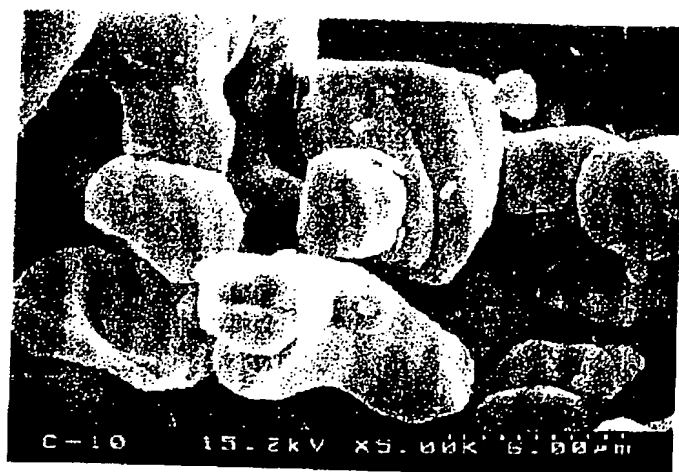
【図4】本発明の他の実施例及び比較例による電池を4.3Vまで充電した後、正極板のDSC分析の結果を示したグラフ。

【図5】本発明の他の実施例及び比較例による電池のサイクル寿命の特性を示したグラフ。

【図1】

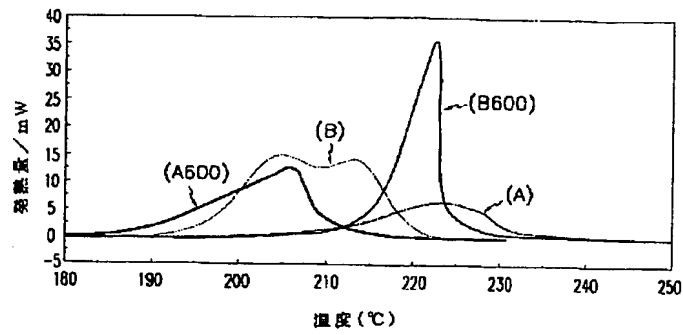


【図2】

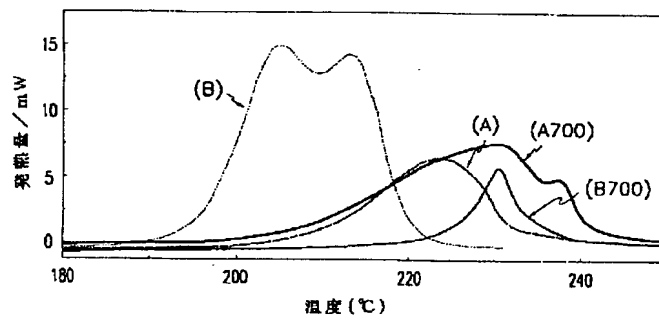




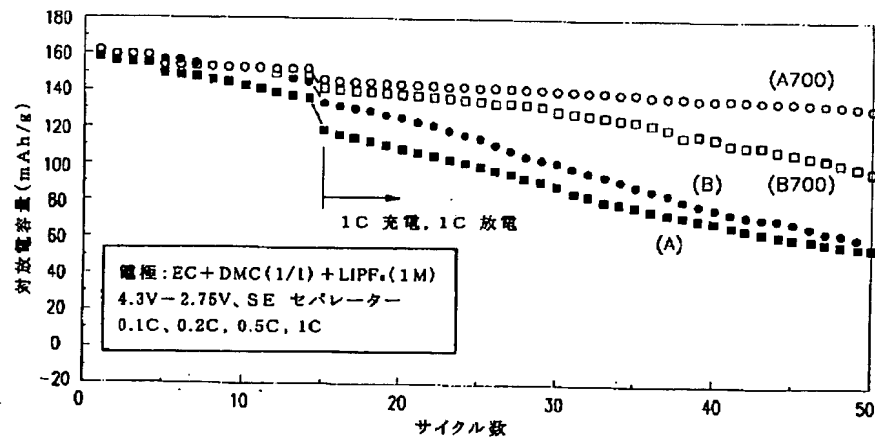
【図3】



【図4】



【図5】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-306584

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-095406

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : KWEON HO-JIN

KIN SHOKI

KO SOBUN

RO EIBAI

(30)Priority

Priority number : 99 9911043 Priority date : 30.03.1999 Priority country : KR

## (54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve structural stability and thermal stability by forming a positive electrode material by coating the surface of a lithium-cobalt based compound comprising secondary particles of a specific size in each of which one or more primary particles of a specific size are aggregated with a metal compound.

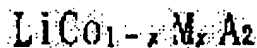
SOLUTION: The sizes of primary and secondary particles of a Li-Co based compound expressed by the formulas I-IV are 1-5  $\mu\text{m}$  and 10-30  $\mu\text{m}$ , respectively, and a metal oxide of Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti and V is preferably used for a metal compound for coating. In the formulas, A is O, S, F or P; B is S, F or P; M is a metal such as Al, Mg, Cr or Mn, or a lanthanoid metal such as La or Ce;  $0 < x < 1$ ; and  $0 < y < 1$ . A coating effect by virtue of the increase of the specific surface area of an active material is enhanced, and the decomposition temperature of oxygen bonded with the metal is raised, so that a heating value is reduced. It is recommended that heat treatment is carried out in an atmosphere of the air or oxygen at a predetermined temperature after coating the compound with a metal alkoxide solution or aqueous solution.



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The aforementioned positive active material is a positive active material for lithium secondary batteries by which it is the positive active material chosen from the group which consists of the following chemical formula 1 which one or more primary particles whose sizes of a particle are 1-5 micrometers gather, and forms the aggregated particle whose size of a particle is 10-30 micrometers, or a compound of 4, and the front face was coated with metallic compounds.

LiCoA2 Chemical formula 1LiCoO2- xBx Chemical formula 2LiCo1-xMxA2 Chemical formula 3LiCo1-xMxO2-yBy chemical formula 4 (in the aforementioned chemical formula 1 or 4) A is chosen from the group which consists of O, S, F, and P, and B is chosen from the group which consists of S, F, and P. M is a lanthanoids metal chosen from the group which consists of metal;Sr; chosen from the group which consists of aluminum, Mg, Cr, and Mn, or La and Ce, is  $0 < x < 1$ , and is  $0 < y < 1$

[Claim 2] The aforementioned metallic oxide is a positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 which is the oxide of the metal chosen from the group which consists of Mg, aluminum, Co, K, Na, calcium, Si, Ti, and V.

[Claim 3] The manufacture method of the positive active material including the process which heat-treats the powder with which one or more primary particles whose sizes of a particle are 1-5 micrometers gathered, the powder of the compound chosen from the aforementioned chemical formula 1 which forms the aggregated particle whose size of a particle is 10-30 micrometers, or the compound of 4 was manufactured, the; aforementioned powder was coated with a metal alkoxide solution or metal solution, and the; aforementioned metal alkoxide solution or metal solution was coated for lithium secondary batteries.

LiCoA2 Chemical formula 1LiCoO2- xBx Chemical formula 2LiCo1-xMxA2 Chemical formula 3LiCo1-xMxO2-yBy chemical formula 4 (in the aforementioned chemical formula 1 or 4) A is chosen from the group which consists of O, S, F, and P, and B is chosen from the group which consists of S, F, and P. M is a lanthanoids metal chosen from the group which consists of metal;Sr; chosen from the group which consists of aluminum, Mg, Cr, and Mn, or La and Ce, is  $0 < x < 1$ , and is  $0 < y < 1$

[Claim 4] The aforementioned heat treatment process is the manufacture method of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 3 performed at 500-800 degrees C by air or the atmosphere of oxygen.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a positive active material excellent in more detailed structural stability and thermal stability, and its manufacture method about the positive active material for lithium secondary batteries, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] A miniaturization and lightweight-izing of electronic equipment are realized recently, and when use of portable electronic equipment becomes common, the research to the lithium secondary battery which has an energy density high as a power supply of portable electronic equipment is made actively.

[0003] A lithium secondary battery charges and manufactures the movable organic electrolytic solution or the polymer electrolyte of a lithium ion between the aforementioned positive electrode and a negative electrode, using the matter in which the intercalation (intercal-ation) and day intercalation (deintercalation) of a lithium ion are possible as a negative electrode and a positive electrode, and generates electric energy by oxidization in case a lithium ion carries out an intercalation / day intercalation in the aforementioned positive electrode and a negative electrode, and the reduction reaction.

[0004] Although a lithium metal may be used as a negative-electrode active material of such a lithium secondary battery, in using a lithium metal, a dendrite (dendrite) is formed in the front face of a lithium metal, and the short circuit of a cell and the danger of explosion are in the charge-and-discharge process of a cell. Whether a lithium ion's being received in reversible and the carbon system matter with which half cell potential was similar with the lithium metal when it was able to supply and was insertion and desorption of a lithium ion are widely used as a negative-electrode active material, maintaining structure and an electric property, in order to solve such a problem.

[0005] as a positive active material of a lithium secondary battery, the chalcogen-ized compound (chalcogenide) of the metal in which insertion and desorption of a lithium ion are possible uses -- having --  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , and  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) and  $\text{LiMnO}_2$ , are put in practical use the demerit which is hard to compound although the inside  $\text{LiNiO}_2$  of the aforementioned positive active material has a large charge capacity -- it is --  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  -- although Mn system active materials, such as  $\text{O}_4$  and  $\text{LiMnO}_2$ , are easy to compound, it is comparatively easy to boil a price and the problem of environmental pollution also has the few advantage, there is demerit in which capacity is small

[0006] Moreover, although it is widely used since  $\text{LiCoO}_2$  expresses the electrical conductivity of about  $10^{-2}$  S/cm, a high cell voltage, and the outstanding property of an electrode with a room temperature, there is a problem of a low in stability at the time of high charge and discharge.

[0007] Generally, such a compound metallic oxide mixes the raw material powder of a solid state, and is manufactured by the solid-phase-reaction method for calcinating this.

[0008] For example, Japanese patent official report After mixing and heat-treating the hydroxide containing nickel  $(\text{OH})_2$ , Co  $(\text{OH})_2$ , or nickel and Co to common [ No. 153513 / eight to ], the method of manufacturing  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) through process, such as trituration and judgment of grain size, is indicated. After making  $\text{LiOH}$ , nickel oxide, and Co oxide react, sintering this primarily at 400-580 degrees C as other methods and forming an early oxide, it sinters secondarily at 600-780 degrees C, and a perfect crystalline active material is manufactured.

[0009] The active material manufactured by the aforementioned method has a trouble of a low in structural stability and structural thermal stability.

[0010] In order to solve the aforementioned trouble, the purpose of this invention is to offer the positive active material for lithium secondary batteries with high structural stability and structural thermal stability. Other purposes of this invention are to offer the manufacture method of the aforementioned positive active material.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering the positive active material for lithium secondary batteries with high structural stability and structural thermal stability, and its manufacture method.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the purpose of the aforementioned this invention, this invention is a positive active material chosen from the group which consists of the following chemical formula 1 which one or more primary particles whose sizes of a particle are 1-5 micrometers gather, and forms the aggregated particle whose size of a particle is 10-30

micrometers, or a compound of 4, and the aforementioned positive active material offers the positive active material for lithium secondary batteries by which the front face was coated with the metallic oxide.

[0013]

LiCoA2 Chemical formula 1LiCoO2- xBx Chemical formula 2LiCo1-xMxA2 Chemical formula 3LiCo1-xMxO2- yBy Chemical formula 4 [0014] (A is chosen from the group which consists of O, S, F, and P in the aforementioned chemical formula 1 or 4.) B is chosen from the group which consists of S, F, and P, and M is a lanthanoids metal chosen from the group which consists of transition-metals;Sr;La chosen from the group which consists of aluminum, Mg, Cr, and Mn, and Ce, is  $0 < x < 1$ , and is  $0 < y < 1$  this invention is the manufacture method of the aforementioned positive active material again. The powder of the compound chosen in the aforementioned chemical formula 1 which one or more primary particles whose sizes of a particle are 1-5 micrometers gather, and forms the aggregated particle whose size of a particle is 10-30 micrometers, or the compound of 4 is manufactured. the; aforementioned powder A metal alkoxide solution Or the manufacture method of the positive active material for lithium secondary batteries including the process which heat-treats the powder which coated with metal solution and was coated with the; aforementioned metal alkoxide solution or metal solution is offered.

[0015]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in more detail.

[0016] The positive active material for lithium secondary batteries of this invention is a compound chosen from the group which consists of the following chemical formula 1 or a compound of 4.

[0017]

LiCoA2 Chemical formula 1LiCoO2- xBx Chemical formula 2LiCo1-xMxA2 Chemical formula 3LiCo1-xMxO2- yBy Chemical formula 4 [0018] (A is chosen from the group which consists of O, S, F, and P in the aforementioned chemical formula 1 or 4.) B is chosen from the group which consists of S, F, and P, and M is a lanthanoids metal chosen from the group which consists of transition-metals;Sr; chosen from the group which consists of aluminum, Mg, Cr, and Mn, or La and Ce, is  $0 < x < 1$ , and is  $0 < y < 1$  In order to compound the aforementioned chemical formula 1 or the compound of 4, lithium salt, such as cobalt salt, such as a cobalt hydroxide, a cobalt nitrate, or a cobalt carbonate, a lithium nitrate, lithium acetate, and a lithium hydroxide, is mixed by desired equivalent ratio. Moreover, LiF or NaS can also be added further.

[0019] A mixed method carries out for example, mortar grinder mixture (mortar grin-der mixing), and manufactures the mixture of cobalt salt and lithium salt. It is desirable to carry out mortar grinder mixture until it adds suitable solvents, such as ethanol, a methanol, water, and an acetone, and a solvent is almost lost (solvent-free), in order to promote the reaction of cobalt salt and lithium salt at this time.

[0020] [ whether the powder of the compound chosen from the group which consists of a chemical formula 1 of a quasicrystal (semi crystalline) state or a compound of 4 by heat-treating the mixture of the cobalt salt and lithium salt which were manufactured through such a process at the temperature of about 400-600 degrees C is manufactured, and ] The powder of the compound chosen from the group which consists of a chemical formula 1 of a crystallized state or a compound of 4 is manufactured by heat-treating primarily at about 400-550 degrees C for about 1 to 5 hours, and heat-treating secondarily at 700-900 degrees C for about 10 to 15 hours. When manufacturing the compound powder of a crystallized state, there is a trouble [ temperature / of primary heat treatment ] that the reaction of a low, and cobalt salt and lithium salt is not more enough than 400 degrees C. Temperature of secondary heat treatment cannot form a low and a crystalline substance easily from 700 degrees C. After carrying out the temperature up of the dry air the speed for 1-5-degree-C/, and the aforementioned heat treatment process's carrying it out on the conditions which carry out blowing (blowing) and maintaining the aforementioned fixed time at the temperature of each heat treatment, it consists of cooling naturally.

[0021] Next, it is desirable that carry out re-mixture (remixing) of the powder of the compound chosen from the group which consists of a manufactured chemical formula 1 or a compound of 4 in ordinary temperature, and lithium salt is further distributed over homogeneity.

[0022] One or more primary particles whose sizes of a particle are 1-5micro gather, and the compound powder chosen from the group which consists of a chemical formula 1 manufactured by the aforementioned method or a compound of 4 forms the aggregated particle whose size of a particle is 10-30 micrometers. Although the powder chosen from the group which consists of a chemical formula 1 or a compound of 4 can also be manufactured and used by such method the chemical formula 1 which circulates commercially -- or You may use the compound powder chosen from the group which consists of a chemical formula 1 which one or more primary particles whose sizes of a particle are 1-5 micrometers in the compound powder chosen from the group which consists of a compound of 4 gather, and forms the aggregated particle whose size of a particle is 10-30 micrometers, or a compound of 4.

[0023] Next, the compound powder chosen from the group which consists of a chemical formula 1 or a compound of 4 is coated with a metal alkoxide solution. Although the general-purpose coating methods, such as the sputtering method, the CVD (Chemical Vapor Deposition) method, and the DIP coating (dip coating) method, can be used as the aforementioned coating method, it is desirable to use the DIP coating method taken out if powder is simply soaked in a coating solution as the simplest coating method. The aforementioned metal alkoxide solution flows back and manufactures this, after mixing the metal of the amount which corresponds to 1 - 10% of the weight to alcohol and the aforementioned alcohol. It is desirable to be able to use Mg, aluminum, Co, K, Na, calcium, Si, Ti, V, etc. as the aforementioned metal, and to use Mg. A methanol or ethanol can be used as the aforementioned alcohol.

[0024] If the effect that the concentration of the aforementioned metal coats the compound powder chosen from the group which

consists of the aforementioned chemical formula 1 or a compound of 4 with a low and a metal alkoxide solution from 1 % of the weight does not show up but the concentration of the aforementioned metal exceeds 5 % of the weight, metal alkoxide coating layer thickness is too thick, and is not desirable.

[0025] Thus, the powder with which the metal alkoxide solution was coated is dried in 120-degree C oven for about 5 hours. This dryness process carries out the role further distributed in lithium salt in powder at homogeneity.

[0026] The compound powder chosen from the group which consists of a chemical formula 1 with which the metal alkoxide solution was coated, or a compound of 4 is heat-treated at 500-800 degrees C.

[0027] It is the positive active material of the compound chosen from the group which consists of a chemical formula 1 which one or more primary particles whose sizes of a particle are 1-5 micrometers after all when a metal alkoxide solution changes to a metallic oxide at the aforementioned heat treatment process gather, and forms the aggregated particle whose size of a particle is 10-30 micrometers, or a compound of 4, and the active material by which the front face was coated with the metallic oxide is manufactured. The metallic oxide formed on the surface of the active material is considered to be the oxide of the metal originating in the metaled compound metallic oxide or metaled metal alkoxide solution originating in the aforementioned cobalt and the metal alkoxide solution etc. For example, after coating LiCoO<sub>2</sub> with an aluminum alkoxide sol, the positive active material to which surface treatment of the compound metallic oxide of cobalt and aluminum and/or the oxide of aluminum was carried out can be obtained by heat-treating. Furthermore, in order to manufacture a uniform crystalline active material, as for the aforementioned heat treatment process, it is desirable to carry out dry air or oxygen on the conditions which carry out blowing. Since the metal alkoxide solution with which the temperature of heat treatment was coated with the low from 500 degrees C is not crystallized at this time, when this active material is applied to a cell, movement of a lithium ion may receive disturbance.

[0028] Next, an example desirable for an understanding of this invention is shown. However, it is not provided in order that the following example may understand this invention in more detail, and this invention is not necessarily restricted to the following example.

[0029] (Example 1) One mol of LiOH(s) and the Co(OH)<sub>2</sub> 1 mol were dissolved in distilled water. Mortar grinder mixture was carried out until ethanol was almost lost, after this mixture added the ethanol of sufficient amount for the grade which can fully react. The aforementioned mixture carried out secondary heat treatment at 750 degrees C again for about 12 hours, after having re-mixed after heat-treating dry air primarily at 400 degrees C by the conditions which carry out blowing for about 5 hours, and distributing uniformly. It cooled naturally, after carrying out the temperature up of the temperature the speed for 3-degree-C/at this time and carrying out fixed time maintenance at each temperature.

[0030] Crystalline LiCoO<sub>2</sub> powder manufactured by the aforementioned method is in the state which many primary particles whose sizes of a particle are 1 micrometer gathered, and formed the aggregated particle whose size of a particle is about 10 micrometers. After flooding this LiCoO<sub>2</sub> powder with Mg-methoxide solution about about 10 minutes, powder was separated with Mg-methoxide solution. This powder was dried in 120-degree C oven for about 5 hours, and LiCoO<sub>2</sub> powder with which the front face was coated with Mg-methoxide was manufactured. It heat-treated at 600 degrees C for about about 10 hours by the conditions which carry out blowing of the dry air to LiCoO<sub>2</sub> powder with which the aforementioned front face was coated with Mg-methoxide, and the positive active material for lithium secondary batteries was manufactured.

[0031] Thus, the manufactured active material, the electric conduction agent (carbon, the tradename:supermarket P), the binder (poly vinylidene fluoride, tradename:KF-1300), and the solvent (N-methyl pyrrolidone) were mixed, the positive-active-material constituent slurry was manufactured, this slurry was cast for the tape gestalt and the positive electrode was manufactured.

[0032] The coin cell type half cell was manufactured using the electrolytic solution which contained LiPF<sub>6</sub> of 1M in the mixture of 1:1 volume ratios of Li-metal and an ethylene carbonate, and a dimethyl carbonate as the aforementioned positive electrode and a counter electrode.

[0033] (Example 2) In the example 1, if it removed having heat-treated at 700 degrees C instead of heat-treating LiCoO<sub>2</sub> powder with which Mg-methoxide was coated at 600 degrees C, it carried out like the example 1.

[0034] (Example 1 of comparison) If the front face was smooth and it removed having used what was flooded with Mg-methoxide solution in LiCoO<sub>2</sub> powder (tradename : NC- 10, manufacture company:Nippon Chemical) with which the size of a particle consists of a single particle which is 10 micrometers, it carried out like the example 1.

[0035] (Example 2 of comparison) In the example 1 of comparison, if it removed having heat-treated at 700 degrees C instead of heat-treating LiCoO<sub>2</sub> powder with which Mg-methoxide was coated at 600 degrees C, it carried out identically to the example 1 of comparison.

[0036] Drawing 1 is the SEM photograph of LiCoO<sub>2</sub> powder used in the example 1 and the example 2, and drawing 2 is the SEM photograph of LiCoO<sub>2</sub> powder used in the example 1 of comparison, and the example 2 of comparison. As for LiCoO<sub>2</sub> powder used in the example 1 and the example 2, it turns out like drawing 1 that it is in the state which many primary particles whose sizes of a particle are 1 micrometer gathered, and formed the aggregated particle whose size of a particle is about 10 micrometers, and LiCoO<sub>2</sub> powder used in the example 1 of comparison and the example 2 of comparison has a smooth front face, and it turns out that it is LiCoO<sub>2</sub> powder with which the size of a particle consists of a single particle which is 10 micrometers. After charging the cell manufactured in the example 1 and the example 1 of comparison by 4.3V, the plates which dissolved and changed the structure of LiCoO<sub>2</sub> to Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> were collected. After carrying out DSC (differential scanning calorimetry) analysis to this plate, the result was shown in drawing 3. The reason for having measured DSC is for checking the thermal stability of the charged positive active material. Since the oxygen which the oxygen (Co-O) combined with the metal was decomposed, and was decomposed in this way will sponsor an opportunity to react with the electrolytic solution and explode

inside a cell if it raises temperature, since the matter which the positive active material of a charge state has  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  structure, and has such structure is structurally unstable, it has influence with the temperature and the calorific value at the time of an oxygen-content solution important for the stability of a cell.

[0037] In drawing 3,  $\text{LiCoO}_2$  powder with which (A) was used in the example 1 of comparison,  $\text{LiCoO}_2$  powder which coated (A600) with Mg-alkoxide solution of the example 1 of comparison,  $\text{LiCoO}_2$  powder with which (B) was used in the example 1, and (B600) are as a result of [ of  $\text{LiCoO}_2$  powder coated with Mg-alkoxide solution of an example 1 ] DSC. Though the temperature of a front face of an oxygen-content solution is more smooth at a low's compared with (A), when (A600) processes  $\text{LiCoO}_2$  powder which consisted of a single particle with a metal alkoxide solution, it turns out that the result to which thermal stability becomes lower is caused. In contrast, when the temperature of an oxygen-content solution also rises compared with (B) and (B600) processes  $\text{LiCoO}_2$  powder in the state where the size of a particle formed the aggregated particle whose calorific value many primary particles whose sizes of a bird clapper to a particle are 1 micrometer gather, and is also about 10 micrometers in comparison and small, with a metal alkoxide solution, it turns out that thermal stability improves. It is thought that the aforementioned result originates in the difference in the configuration of  $\text{LiCoO}_2$  powder used in the example 1 and the example 1 of comparison as shown in drawing 1 and the SEM photograph of drawing 2.

[0038] That is, it is thought that the effect of processing a front face with a metal alkoxide solution since  $\text{LiCoO}_2$  in state where aggregated particle whose size of particle many primary particles whose sizes of particle are 1 micrometer compared with  $\text{LiCoO}_2$  whose size of one particle front face is smooth and is about 10 micrometers powder gather, and is about 10 micrometers was formed powder has a large specific surface area and the front face is crooked is larger, and it appears.

[0039] After charging the cell manufactured by the example 2 and the example 2 of comparison 4.3V, the plates which dissolved and changed the structure of  $\text{LiCoO}_2$  to  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  were collected. After carrying out DSC (differential scanning calorimetry) analysis to this plate, the result was shown in drawing 4. In drawing 4,  $\text{LiCoO}_2$  powder with which (A) was used in the example 2 of comparison,  $\text{LiCoO}_2$  powder which coated (A700) with Mg-alkoxide solution of the example 2 of comparison,  $\text{LiCoO}_2$  powder with which (B) was used in the example 2, and (B700) are as a result of [ of  $\text{LiCoO}_2$  powder coated with Mg-alkoxide solution of an example 1 ] DSC. the primary particle whose size of a particle is 1 micrometer compared with  $\text{LiCoO}_2$  powder whose size of one particle a mist beam and a front face are smooth as a result, and is about 10 micrometers -- a large number -- gathering -- the size of a particle -- about 10 micrometers it is -- the effect  $\text{LiCoO}_2$  powder which makes an aggregated particle carries out [ the effect ] surface treatment with a metal alkoxide solution was further excellent

[0040] In drawing 4, the cell using the cell according [ (A700) ] to an example 2, the cell according [ (B700) ] to the example 2 of comparison, and  $\text{LiCoO}_2$  powder with which (A) was used in the example 2 as an active material, and (B) show without surface treatment without surface treatment the property of the cycle life of the cell using  $\text{LiCoO}_2$  powder used in the example 2 of comparison as an active material. It turns out that the grade of improvement in the cycle-life property by surface treatment is still larger especially when it is an example 2 (A700), and it turns out that the property of a cycle life of having processed and (A700) (B700) having excelled in the metal alkoxide solution compared with (A) which was not processed with an alkoxide solution and (B) is expressed so that the result of drawing 4 may show, and appears.

[0041] (Example 3) If it removed having mixed  $\text{LiOH}$  and  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{LiF}$ , and having manufactured crystalline  $\text{LiCoF}_2$  powder, it carried out like the aforementioned example 1.

[0042] (Example 4) If it removed having mixed  $\text{LiOH}$  and  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{LiF}$ , and having manufactured crystalline  $\text{LiCoS}_2$  powder, it carried out like the aforementioned example 1.

[0043] Since it was similar with the example 1 as a result of observing the powder of  $\text{LiCoF}_2$  and  $\text{LiCoS}_2$  which were used in the aforementioned example 3 or 4 by SEM, and it appeared, it turns out that it is in the state in which many detailed primary particles gathered for and the powder used in an example 3 or 4 also formed the huge aggregated particle. Moreover, as a result of measuring DSC of the powder of  $\text{LiCoF}_2$  and  $\text{LiCoS}_2$  coated with the powder of  $\text{LiCoF}_2$  and  $\text{LiCoS}_2$  and Mg-alkoxide solution which were used in an example 3 or 4, it turns out that it was similar with the aforementioned example 1, and thermal safety improved.

[0044]

[Effect of the Invention] Since the positive active material by this invention heat-treated and manufactured is excellent in thermal stability and structural stability after coating with a metal alkoxide solution the front face of  $\text{LiCoO}_2$  powder which one or more primary particles whose sizes of a particle are 1-5 micrometers gather, and forms the aggregated particle whose size of a particle is 10-30 micrometers, the safety of a cell can be raised.

---

[Translation done.]